

令和 6 年 4 月 22 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12305

研究課題名(和文) 未利用絹に含まれるフィブロインH鎖を用いた高強度な再生絹糸の創製

研究課題名(英文) Silkworm cocoon waste revitalization: regenerated fibers using higher-molecular-weight fibroin achieve high strength and toughness

研究代表者

矢澤 健二郎 (Yazawa, Kenjiro)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：70726596

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：シルクを人工的に大量生産することは未だに難しく、シルクをリサイクルする技術は重要である。溶液紡糸は再生絹糸を作成する技術の一つであるが、再生絹糸の物性は天然絹糸と比較し、低下していることが問題であった。本研究では、カイコシルクフィブロインから高分子量成分のH鎖のみを抽出し、H鎖から構成された再生絹糸を作成した。また、野蚕由来の再生絹糸も作成した。得られた繊維は天然繊維と比較して、同等の強度を示し、ヤング率は1.8倍、タフネスは1.2倍向上出来た。構造分析を行ったところ、再生絹糸中のシルク分子鎖は延伸後も完全に繊維軸方向に配向せず、一部が繊維軸方向に直交することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体由来の廃棄タンパク質から高機能な繊維を産み出す技術開発は、持続可能な開発目標の観点で重要である。カイコが産生する繭には、汚れや穴のある屑繭が一定量含まれる。また不要となった大量の絹の古着には、タンパク質原料としての活路が求められている。このような未利用絹は、精製してシルクフィブロインを回収した後、適当な溶媒に溶解し紡糸することで、再生絹糸として蘇らせることが可能である。しかし、再生繊維の力学物性は天然絹糸よりも劣ってしまう問題があった。本研究では、天然絹糸と同等の強度を持つ再生絹糸を創製し、タンパク質性繊維の工業的利用に貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：It is still difficult to produce silk artificially in a bulk-scale, and to develop recycling technology for silk is required. Solution spinning is one of the techniques for produce regenerated silk fibers. However, the problem is that the physical properties of the regenerated silk fibers are lower than those of natural silk fibers. In this study, we extracted the high molecular weight component, namely H chains, from silkworm silk fibroin and produced regenerated silk fibers consisting of H chains. We also produced regenerated silk fibers derived from wild silkworm fibroins. The obtained fibers presented the same strength as natural fibers, and the Young's modulus was 1.8 times higher, and the toughness was 1.2 times higher. Based on structural analysis, it was found that the silk molecular chains in the regenerated silk fibers were not completely oriented in the fiber axis direction even after post-stretching, and some crystals were aligned orthogonal to the fiber axis direction.

研究分野：タンパク質性繊維

キーワード：シルク カイコ 再生絹糸 溶液紡糸 野蚕 クモ 重鎖 軽鎖

1. 研究開始当初の背景

カイコが産生する繭には、汚れや穴のある屑繭（くずまゆ）が全繭量に対し5%前後含まれる（図1）。具体的には、尿などの汚れの付着、羽化時に分泌する酵素による穿孔、2頭のカイコによる営繭等で連続糸として利用できない玉繭が屑繭として存在し、世界の生産量から推定すると総量は1万トンに及ぶ。また、

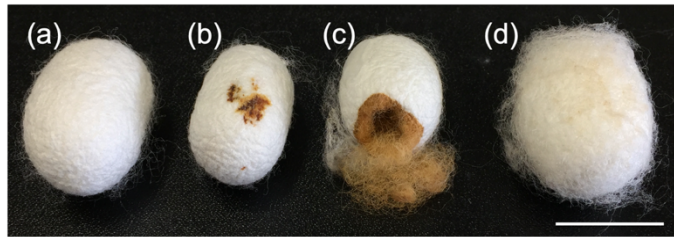


図1: 家蚕の美品繭と屑繭 (スケールバー: 2 cm). (a) 美品繭、(b) 汚れの付着した繭、(c) 蛹の羽化時に穿孔した繭、(d) 2頭のカイコが営繭した玉繭.

膨大な量の絹製の古着が存在している。これらの生体由来の廃棄タンパク質から高機能な繊維を産み出す技術開発は、持続可能な開発目標（SDGs）の観点で重要な課題である。

2. 研究の目的

上記の未利用絹は、精製してシルクフィブロインを回収した後、飽和無機塩水溶液やイオン液体やフッ素系アルコールなどの特殊な高極性溶媒に溶かして紡糸することで繊維として再生できる（再生繊維化）。絹は生体適合性・生分解性の繊維材料であるため、この特性を生かしつつ、原料絹糸の強度を上回る再生絹糸を創製すべく、フィブロイン溶液の紡糸に関する研究が報告されてきた。しかし、

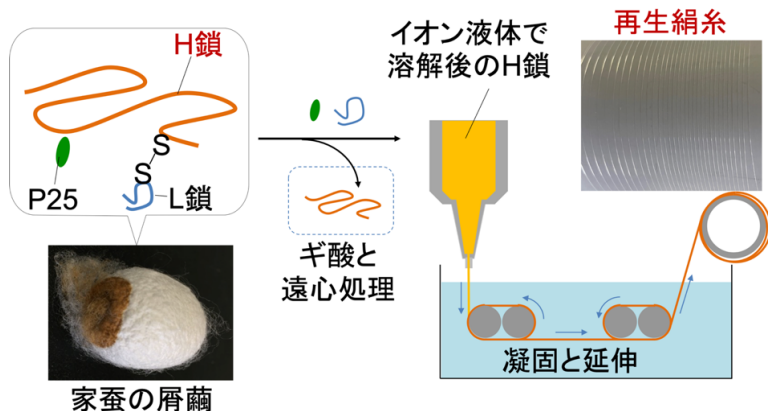


図2: 屑繭由来のカイコシルクH鎖を利用した再生絹糸の作成.

現在に至るまで、試験の再現性も含めて、天然絹糸を超える高強度な再生絹糸は、未だ実現していない。再生絹糸の物性が低下する理由について、フィブロインが3種のタンパク質、すなわち「分子量39万の高分子量ポリマー（H鎖）」、「分子量3万の低分子量ポリマー（L鎖）」、「分子量3万のフィブロヘキサマリン（P25）」からなる分子複合体であり、強度を担うH鎖同士が集合し結晶形成することを、L鎖およびP25が妨げているためであると考察した。そこで、本研究では、図2に示すように、屑繭から選択的に抽出した高分子量のH鎖のみからなるフィブロインを原料とし、溶液紡糸により天然絹糸を上回る強度を持つ再生絹糸を創製し、強度発現に必要な要因としてのH鎖の重要性を調べることを目的とした。

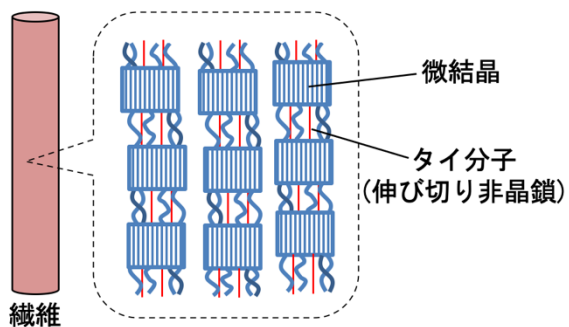


図3: 延伸繊維中の微結晶とタイ分子.

3. 研究の方法

繊維の高強度化に必要な条件として、(i) 高分子の化学組成が均一であり、結晶化度および分子配向を非常に高くできる、(ii) 図3に示すように延伸繊維の中に含まれる微結晶同士を繋ぐタイ分子(非晶伸びきり鎖)を数多く形成させる、(iii) 分子鎖末端での切れ目等の構造的欠陥を出来る限り低減させることが挙げられる。フィブロイン中の高分子量成分であり、結晶化しやすいH鎖のみを選択的に抽出し、繊維化することで構造欠陥の少ない結晶を有する高強度な再生絹糸を実現できると考えられる。

屑繭を熱湯中で煮ることによって、糊成分であるセリシタンパク質を除去した後、シルクをギ酸と還元剤 TCEP (トリス(2-カルボキシエチル)ホスフィン塩酸塩) 処理した後、遠心分離を行うことで沈殿画分に H 鎖成分を選択的に回収した。H 鎖成分をイオン液体 (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド) で溶解させた後、メタノールを凝固浴とした湿式紡糸を行い、延伸過程を経ることで(図2)、再生絹糸の分子配向を向上させた。

4. 研究成果

SDS-PAGE の結果から、H 鎖が選択的に分離できたことを確認した。再生絹糸の引張り試験の結果から、4 倍延伸時(4 x)には天然シルクと同等に強度が向上した(図4)。広角 X 線散乱測定の結果、延伸過程によって、再生絹糸の分子配向性が向上したことを確認した。さらに、再生絹糸の場合は、延伸倍率に関わらず、X 線散乱像の子午線上に散乱が観察された一方、天然絹糸の場合には、子午線上の散乱は観察されなかった(図5)。このことから、再生絹糸には、天然絹糸とは異なり繊維軸と直交する微結晶が存在していることが示唆された(図6)。

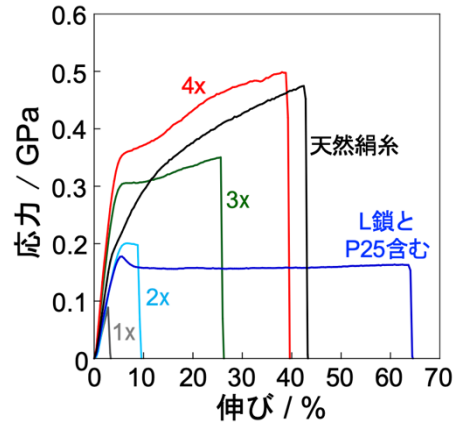


図4:天然と再生絹糸の S-S 曲線.

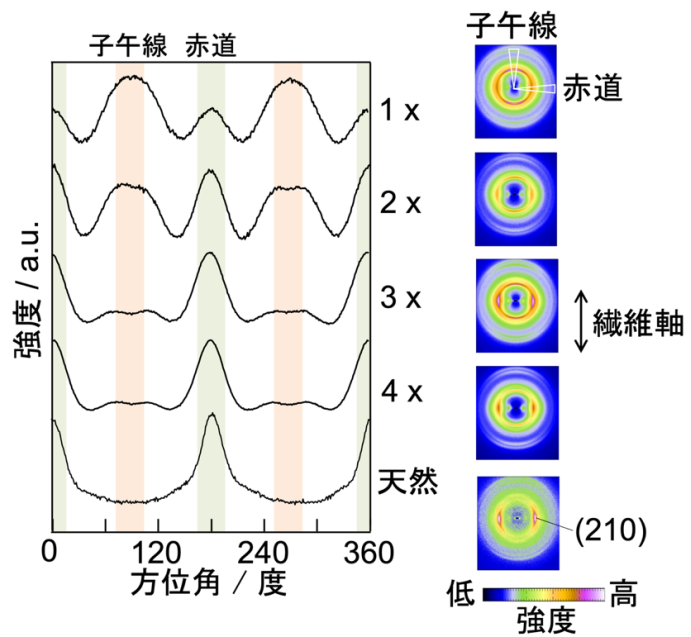


図5:天然と再生絹糸の広角 X 線散乱像の比較.

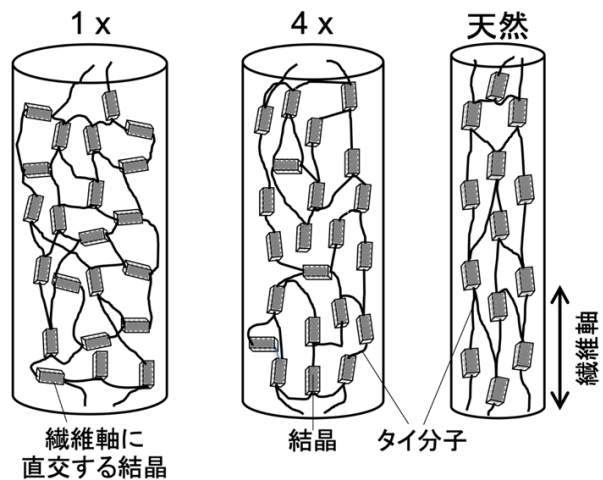


図6:天然と再生絹糸の結晶構造の比較.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kenjiro Yazawa and Kazuchika Ohta	4. 巻 50
2. 論文標題 Spider dragline silk fibres maintain rectangular columnar liquid crystalline phase	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 2166-2175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/02678292.2023.2236573	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kenjiro Yazawa and Takafumi Kamijo	4. 巻 11
2. 論文標題 Dry spinning of nucleotide-based fibers comprising the ion complex between biomass DNA and cationic lipid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 17532-17542
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acssuschemeng.3c06090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takafumi Kamijo and Kenjiro Yazawa	4. 巻 258
2. 論文標題 Nucleotide-based regenerated fiber production using salmon (<i>Oncorhynchus keta</i>) milt waste by solution spinning	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Biological Macromolecules	6. 最初と最後の頁 128866
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijbiomac.2023.128866	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuushiro Ueda and Kenjiro Yazawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Dragline silk fibers from golden orb-web spider <i>Trichonephila clavata</i> ensure structural and mechanical robustness against ultraviolet radiation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Polymers for Advanced Technologies	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/PAT.6410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenjiro Yazawa, Shunsuke Iwata, Yasuo Gotoh	4. 巻 24
2. 論文標題 Wild silkworm cocoon waste conversion into tough regenerated silk fibers by solution spinning	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 1700-1708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.2c01476	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenjiro Yazawa, Kento Nakayama, Yasuo Gotoh	4. 巻 11
2. 論文標題 Silkworm cocoon waste revitalization: regenerated fibers using higher-molecular-weight fibroin achieve high strength and toughness	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Sustainable Chemistry & Engineering	6. 最初と最後の頁 2151-2159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssuschemeng.2c05185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenjiro Yazawa, Kosuke Hidaka, Jun Negishi	4. 巻 38
2. 論文標題 Cell adhesion behaviors on spider silk fibers, films, and nanofibers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 7766-7774
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c00818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenjiro Yazawa, Saeka Mizukami, Masaaki Aoki, Yasushi Tamada	4. 巻 33
2. 論文標題 Electrospinning of spider silk-based nanofibers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymers for Advanced Technologies	6. 最初と最後の頁 637-2644
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pat.5719	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenjiro Yazawa, Yuka Tatebayashi, and Zenta Kajiura	4. 巻 225
2. 論文標題 Eri silkworm spins mechanically robust silk fibers regardless of reeling speed	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Experimental Biology	6. 最初と最後の頁 jeb243458
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1242/jeb.243458	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計29件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 矢澤健二郎
2. 発表標題 未利用絹の重鎖を用いた再生絹糸の高強度化
3. 学会等名 繊維学会 地球に優しい繊維材料研究委員会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩田俊介, 矢澤健二郎
2. 発表標題 野蚕由来の再生絹糸の作製及び物性評価
3. 学会等名 繊維学会 地球に優しい繊維材料研究委員会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上田悠史郎, 矢澤健二郎
2. 発表標題 昼行性のクモ糸の紫外線耐性について
3. 学会等名 繊維学会 地球に優しい繊維材料研究委員会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上條貴史, 矢澤健二郎
2. 発表標題 UV 照射前後における再生 DNA 繊維の評価
3. 学会等名 繊維学会 地球に優しい繊維材料研究委員会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田山鴻成, 矢澤健二郎
2. 発表標題 クモ糸の極低温・高温での力学物性
3. 学会等名 繊維学会 地球に優しい繊維材料研究委員会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩田俊介, 後藤康夫, 矢澤健二郎
2. 発表標題 野蚕シルク由来の再生絹糸の構造および力学物性の天然絹糸との比較
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上田悠史郎, 矢澤健二郎
2. 発表標題 昼行性と夜行性クモ糸の紫外線照射耐性の違い
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上條貴史, 後藤康夫, 矢澤健二郎
2. 発表標題 未利用資源のサケ白子由来DNAを用いた再生繊維の作成
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田向耕太郎・館林有加・矢澤健二郎
2. 発表標題 強制紡糸時の巻き取り速度がカイコとクモの絹糸の物性に与える影響
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田山鴻成・矢澤健二郎
2. 発表標題 クモ糸の低温および高温条件での力学物性
3. 学会等名 2023年繊維学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kenjiro Yazawa, Kento Nakayama, Shunsuke Iwata, and Yasuo Gotoh
2. 発表標題 Silkworm cocoon waste conversion into tough regenerated silk fibers by solution spinning
3. 学会等名 The 10th China International Silk Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢澤 健二郎・中山 堅登・岩田 俊介・後藤 康夫
2. 発表標題 再生絹糸と天然絹糸の結晶構造の比較
3. 学会等名 日本蚕糸学会中部支部第78回・東海支部第74回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中山堅登・後藤康夫・矢澤健二郎
2. 発表標題 屑繭から抽出したH鎖から構成される再生シルクは天然シルクと同等の強度を示す
3. 学会等名 第 69 回日本シルク学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田向耕太郎・矢澤健二郎
2. 発表標題 糸射出時に負荷する応力のリアルタイム測定に基づいた蚕とクモの紡糸機構
3. 学会等名 第 69 回日本シルク学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上田悠史郎・矢澤健二郎
2. 発表標題 クモ糸の紫外線耐性に関する研究
3. 学会等名 日本蜘蛛学会第54回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 館林有加・矢澤健二郎
2. 発表標題 ジョロウグモ糸射出時におけるpH依存的な糸の物性評価
3. 学会等名 2022年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山堅登, 後藤康夫, 矢澤健二郎
2. 発表標題 天然絹糸と同等の力学強度を有するカイコシルクH鎖を用いた再生絹糸の作製
3. 学会等名 2022年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水上紗衣花・矢澤健二郎
2. 発表標題 未利用資源のサケ白子由来DNAとカチオン性脂質との複合体を用いた不織布の特性評価
3. 学会等名 2022年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩田俊介, 後藤康夫, 矢澤健二郎
2. 発表標題 野蚕の屑繭から抽出したシルク溶液の乾湿式紡糸による再生絹糸の高タフネス化
3. 学会等名 2022年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上田悠史郎・矢澤健二郎
2. 発表標題 クモ系の物性への紫外から赤外領域からなる光照射による影響評価
3. 学会等名 2022年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上條貴史, 後藤康夫, 矢澤健二郎
2. 発表標題 廃棄対象サクエ白子由来DNAとカチオン性脂質複合体の乾式紡糸
3. 学会等名 2022年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢澤 健二郎・佐々木 うみ・日高 康輔・館林 有加・中山 堅登・水上 紗衣花
2. 発表標題 クモとカイコ由来シルクの射出速度・圧力・湿度依存性に基づいた材料設計
3. 学会等名 2021年度 繊維学会秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山 堅登・後藤 康夫・矢澤 健二郎
2. 発表標題 屑繭由来のカイコシルクH鎖を用いた再生絹糸の構造および力学物性の評価
3. 学会等名 日本蚕糸学会 中部支部第77回・東海支部第73回 研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩田 俊介・中山 堅登・後藤 康夫・矢澤 健二郎
2. 発表標題 屑繭由来の野蚕シルクを用いた湿式紡糸による再生絹糸の作成
3. 学会等名 日本蚕糸学会 中部支部第77回・東海支部第73回 研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木 つみ・矢澤 健二郎
2. 発表標題 クモ糸の構造と力学強度へ及ぼす射出速度と体重の影響評価
3. 学会等名 第68回日本シルク学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日高 康輔・根岸 淳・矢澤 健二郎
2. 発表標題 天然スパイダーシルク材料の形態依存的な細胞接着特性
3. 学会等名 第68回日本シルク学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山 堅登・後藤 康夫・矢澤 健二郎
2. 発表標題 カイコシルクH鎖を用いた溶液紡糸による再生絹糸の高タフネス化
3. 学会等名 第68回日本シルク学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩田 俊介・中山 堅登・後藤 康夫・矢澤 健二郎
2. 発表標題 野蚕シルク溶液の湿式紡糸
3. 学会等名 第68回日本シルク学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木 つみ・矢澤 健二郎
2. 発表標題 オニグモ (<i>Araneus ventricosus</i>) における体重と糸の物性評価
3. 学会等名 2021年繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	後藤 康夫 (Gotoh Yasuo) (60262698)	信州大学・学術研究院繊維学系・教授 (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------